

Rec'd PCT/PTO 17 JUN 2005

PCT/JP 03/16378

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

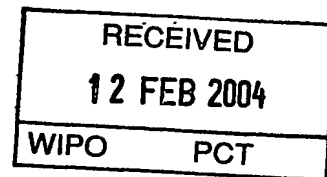
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 2 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 7 6 9 6 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 7 6 9 6 0 ]

出 願 人                      日 本 碍 子 株 式 会 社  
Applicant(s):

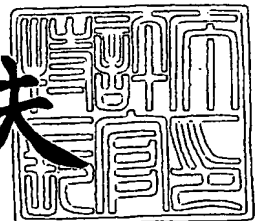
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



2 0 0 4 年    1 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 4 3 5 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00482

【提出日】 平成14年12月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/64  
C04B 33/32

【発明の名称】 セラミックス構造体の製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

【氏名】 伊藤 勲

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

【氏名】 山本 良則

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

【氏名】 室井 ゆみ

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108707

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 友之

【電話番号】 03-3504-3075

## 【代理人】

【識別番号】 100083806

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 三好 秀和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100095500

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100101247

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 俊一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098327

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 俊雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108914

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 壯兵衛

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100104031

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 高久 浩一郎

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110307

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックス構造体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化珪素粉末原料に、金属珪素と有機バインダを添加し混合および混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去した後、本焼成することにより製造されるセラミックス構造体の製造方法であって、

前記仮焼と本焼成の内少なくとも本焼成は、金属珪素を含有する耐火性焼成粉粒体の層の上に仮焼後の前記成形体を載置して行うことを特徴とするセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のセラミックス構造体の製造方法であって、前記耐火性焼成粉粒体は、前記本焼成で得られる一の焼成体と略同一の出発原料から得られる他の焼成体の粉碎物で構成されることを特徴とするセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のセラミックス構造体の製造方法であって、

前記耐火性焼成粉粒体は、粒径が 0. 0 5 ~ 1 mm の範囲内にある粉粒体であることを特徴とするセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のセラミックス構造体の製造方法であって、

前記耐火性焼成粉粒体は、フロー式粒子像分析において下式で示される円形度が 0. 5 以上である粉粒体である

$$\text{円形度} = (\text{粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の周長}) / (\text{測定された粒子の周長})$$

ことを特徴とするセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のセラミックス構造体の製造方法であって、

前記耐火性焼成粉粒体は、前記本焼成時の層の厚さが 1 mm 以上であることを特徴とするセラミックス構造体の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のセラミックス構造体の製造方法であって、

前記耐火性焼成粉粒体は、金属珪素の重量組成比が 10～30% の範囲内にある粉粒体であることを特徴とするセラミックス構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、例えば、自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等に使用されるハニカム構造体の構成要素であるセラミックス構造体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

この種のセラミックス構造体は、炭化珪素粉末原料に、金属珪素とバインダを添加し混合および混練して得られた坯土を所定形状（最終製品がハニカム構造体の場合には、ハニカム形状）に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中のバインダを除去した後、本焼成することにより製造される（第 1 従来製造方法という）（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

具体的には、原料として、炭化珪素粉末を使用し、これに金属珪素と、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、界面活性剤、および水からなる有機バインダを添加して、混練機で混練し、可塑性坯土とする。その後、土練機でさらに混練して坯土に成形し、さらに押出成形機でハニカム形状に成形する。次に、このハニカム成形体に、マイクロ波および熱風をあてて乾燥し、所定の寸法に切断する。

【0004】

その後、乾燥体の貫通孔のいずれか一方の開口部を、炭化珪素原料をスラリー化したもので目封じする。この目封じは、乾燥体の両端面で、互い違いになるようにして行う。

【0005】

さらに、目封じ後の乾燥体は、焼成炉内に配置されて、仮焼および本焼成を行

う。仮焼では、成形体中の有機バインダが除去され、本焼成では、炭化珪素粒子同士がその粒子表面の一部において金属珪素により結合された構造（Si 結合 Si C 構造）を有する多孔質のセラミックス構造体を製造することができる。

#### 【0006】

そして、ハニカム構造体の場合には、得られたセラミックス構造体を複数個結合し、さらに所定形状に研削して製品化される。

#### 【0007】

このとき、第1従来製造方法における仮焼とそれに続く本焼成は、同一のあるいは別個の炉にて、別工程として行っても良く、また、同一炉での連続工程としても良い。

#### 【0008】

また、焼成工程において、耐火性粒子（炭化珪素粉末）が金属珪素で結合された組織を得るためには、金属珪素が軟化する必要がある。金属珪素の融点は1410℃であるので、本焼成の際の焼成温度は1400℃以上とすることが望ましい。さらに最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。但し、1800℃を越える温度では、金属珪素の蒸発が進んで、金属珪素を介した結合が困難になるため、焼成温度としては、1400～1800℃が適当である。

#### 【0009】

また、本焼成の雰囲気については、耐火性粒子の種類によって選択することが望ましく、炭化珪素をはじめとする炭化物の粒子等、高温での酸化もしくは窒化が懸念されるものについては、少なくとも酸化もしくは窒化が始まる温度以上の温度域においては、N<sub>2</sub>以外のAr等の不活性雰囲気とすることが好ましい。

#### 【0010】

そして、第1従来製造方法における本焼成は、図3に示すように、乾燥体1と同一セラミックス材料からなるセラミックス成形板（「トチ」とも云う）2を炉材3上に載置し、このセラミックス成形板2上に、仮焼後の成形体1を載置して行う。

#### 【0011】

また、他に粉末冶金材の焼成方法（第2従来製造方法という）が開示されてい

る（例えば、特許文献 2 参照）。この焼成工程は、焼成中の成形体の変形を防止するためになされたものである。

#### 【0012】

すなわち、被焼成体としての成形体は、粉末同士の結合や、粉末混合体に添加されたバインダによる結合で形状を保っているだけで、焼成時の高温中では強度がほとんどなく、焼成体の自重による変形が起こりやすい。その上、焼成中には成形体が高さ方向にも寸法に応じた収縮量を示す。

#### 【0013】

このため、この焼成工程では、成形体の支持面の寸法に応じてセラミックス粉体のサイズを選定し、この粉体で適当に層厚みを持った支持床を作り、この上に成形体を置き焼成するものである。これにより、セラミックス粉体の個々の粒子が自在に移動し、成形体の支持面に馴染むので、支持は均一に行われる。さらに焼成中の収縮に対してもセラミックス粉体が自在に追従できるので、焼成中も支持は均一に行われる。この結果、焼成中の成形体の変形を防止することができる。

#### 【0014】

さらに他に、セラミックス焼成体の焼成方法（第 3 従来製造方法という）が開示されている（例えば、特許文献 3 参照）。この焼成方法は、焼成治具内にセラミックス粉体を入れ、セラミックス粉体を 15～70%の相対密度にタッピングして粉体ベッドを形成し、粉体ベッドの上にセラミックス成形板を配置し、セラミックス成形板上にセラミックス成形体を載置した後、焼成を行うものである。

#### 【0015】

この焼成方法によれば、セラミックス粉体ベッドを使用するので、セラミックス製焼成治具の熱履歴による変形の影響を防ぐことができ、また成形体と同一セラミックス材料からなるセラミックス成形板を介してセラミックス成形体を載置するので、成形板と成形体との収縮率の差による影響を防ぐことができる。この結果、クラックの発生が無く、寸法精度の良好な焼成体を得ることができる。

#### 【0016】

#### 【特許文献 1】



特開 2002-201082 号公報 (段落番号 [0016]、[0049]、[0050] 参照)

【0017】

【特許文献 2】

特開平 7-278608 号公報 (段落番号 [0002]、[0003]、[0006]、[0007] 参照)

【0018】

【特許文献 3】

特開平 10-251073 号公報 (段落番号 [0008]、[0039] 参照)

【0019】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、第 1 従来製造方法においては、Si 結合 SiC 構造を有するセラミックス構造体特有の課題を依然として有している。

【0020】

すなわち、第 1 従来製造方法は、焼成後、焼成品とセラミックス成形板とが接着する虞があり、この接着の剥離の際に焼成品が破損するという不具合が生じている。

【0021】

その上、第 1 従来製造方法は、焼成中の金属珪素の蒸発により、焼成品の表面に金属珪素が析出して変色するばかりでなく、焼成品の熱伝導率および強度が低下する虞があり、これらに起因して最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観上の低下を招いている。

【0022】

また、第 2 従来製造方法は、セラミックス粉体の自在な追従性を利用して焼結時の焼結体の変形を防止しようとするもので、変形を加味しない前記した Si 結合 SiC 構造を有するセラミックス構造体特有の課題については何等示唆するものではない。

【0023】

さらに、第3従来製造方法は、粉体ベッドの自在な追従性を利用してセラミックス製焼成治具の熱履歴による変形を吸収して、前記変形がセラミックス成形板に影響しないようにして焼結体の変形を防止しようとするもので、変形を加味しない前記したSi結合SiC構造を有するセラミックス構造体特有の課題については何等示唆するものではない。

#### 【0024】

このように、前記したSi結合SiC構造を有するセラミックス構造体特有の課題は、当該技術分野における長年の課題である。

#### 【0025】

そこで、この発明は、焼成後の焼成品の破損を極力抑制して歩留まりの向上を図ることができると共に、焼成品の熱伝導率および強度の低下並びに変色を極力抑制して最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観上の低下を防止することができ、これによってSi結合SiC構造を有するセラミックス構造体特有の課題を解決することができるセラミックス構造体の製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0026】

##### 【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、請求項1の発明は、炭化珪素粉末原料に、金属珪素と有機バインダを添加し混合および混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去した後、本焼成することにより製造されるセラミックス構造体の製造方法であって、

前記仮焼と本焼成の内少なくとも本焼成は、金属珪素を含有する耐火性焼成粉粒体の層の上に仮焼後の前記成形体を載置して行うことを特徴とする。

#### 【0027】

このため請求項1の発明では、得られる焼成体には耐火性焼成粉粒体が接着するが、粉粒体は接着面積が小さく、小さい接着力で接着しているので、前記焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができる。

#### 【0028】

また、金属珪素は、本焼成中の高温により炉内に蒸発するが、その蒸発は成形

体および耐火性焼成粉粒体の両方から生じる。このときの蒸発量は、成形体よりも表面積の大きい耐火性焼成粉粒体の方が多くなり、結果的に成形体からの蒸発量を抑制することができる。

#### 【0029】

また、請求項2の発明は、請求項1に記載のセラミックス構造体の製造方法であって、

前記耐火性焼成粉粒体は、前記本焼成で得られる一の焼成体と略同一の出発原料から得られる他の焼成体の粉砕物で構成されることを特徴とする。

#### 【0030】

このため請求項2の発明では、耐火性焼成粉粒体は、セラミックス構造体の製造方法で得られる焼成体そのものを粉砕して作成することができるばかりでなく、セラミックス構造体の製造方法とは別の他の製造方法で得られる焼成体を粉砕して作成することもできる。

#### 【0031】

また、請求項3の発明は、請求項1または2に記載のセラミックス構造体の製造方法であって、

前記耐火性焼成粉粒体は、粒径が0.05～1mmの範囲内にある粉粒体であることを特徴とする。

#### 【0032】

このため請求項3の発明では、耐火性焼成粉粒体は、粉粒体同士の凝集および焼成体への接着を極力抑制することができ、これにより焼成体に接着した粉粒体を、前記焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができる。

#### 【0033】

また、請求項4の発明は、請求項1～3のいずれか1項に記載のセラミックス構造体の製造方法であって、

前記耐火性焼成粉粒体は、フロー式粒子像分析において下式で示される円形度が0.5以上である粉粒体である

円形度＝（粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の周長）／（測定された粒子の周長）

ことを特徴とする。

【0034】

このため請求項4の発明では、耐火性焼成粉粒体は、丸味を帯びた外形の粉粒体で構成されるため、粉粒体の被焼成体への食い込みを困難なものとしており、これにより焼成体へ粉粒体が接着した場合でも、その接着力は小さく、焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができる。

【0035】

また、請求項5の発明は、請求項1～4のいずれか1項に記載のセラミックス構造体の製造方法であって、

前記耐火性焼成粉粒体は、前記焼成時の層の厚さが1mm以上であることを特徴とする。

【0036】

このため請求項5の発明では、粉粒体の個々の粒子が自在に移動することが可能となっており、このため被焼成体の焼成中の収縮に対しても粉粒体が自在に追従して、粉粒体と被焼成体との間の熱膨張差緩和効果が大きくなるため、焼成体にクラックが発生するのを阻止することができる。

【0037】

また、請求項6の発明は、請求項1～5のいずれか1項に記載のセラミックス構造体の製造方法であって、

前記耐火性焼成粉粒体は、金属珪素の重量組成比が10～30%の範囲内にある粉粒体であることを特徴とする。

【0038】

このため請求項6の発明では、焼成中、耐火性焼成粉粒体からの金属珪素の蒸発が十分に得られることになり、これにより被焼成体からの金属珪素の蒸発を抑制することができる。この結果、焼成体の表面への金属珪素の析出をも抑制することができ、ひいては焼成体の変色を抑制することができる。

【0039】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、実施の形態に基づいて具体的に説明する。

## 【0040】

本発明は、炭化珪素粉末原料に、金属珪素と有機バインダを添加し混合および混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去した後、本焼成することにより製造されるセラミックス構造体の製造方法であって、前記仮焼と本焼成の内少なくとも本焼成は、金属珪素を含有する耐火性焼成粉粒体の層の上に仮焼後の前記成形体を載置して行うものである。本発明は、焼成工程以外は、前述した従来と同様の工程を備えるものである。

## 【0041】

このセラミックス構造体においては、金属珪素は、焼成中に溶けて炭化珪素粒子の表面を濡らし、粒子同士を結合する役割を担っており、Si結合SiC構造を構成している。したがって、本発明の製造方法によれば、Si結合SiC構造を有する多孔質のセラミックス構造体を製造することができる。

## 【0042】

炭化珪素は、耐熱性が高いので、例えば、蓄積パティキュレート of 熱処理時にしばしば高温に晒されるDPF（ディーゼルパティキュレートフィルター）等に好適に適用されるものである。セラミックス構造体における炭化珪素粉末原料の平均粒径は、本製造方法にて最終的に得られるセラミックス構造体がハニカム構造体の場合、例えばハニカム構造体の平均細孔径の2～4倍である。

## 【0043】

セラミックス構造体における金属珪素の適切な添加量は、炭化珪素粉末原料の粒径や粒子形状によっても変わるが、例えば炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対して5～50重量%の範囲内とする。このときの金属珪素の平均粒径は、例えば炭化珪素粉末原料の平均粒径の50%以下とする。

## 【0044】

炭化珪素粒子を骨材として、金属珪素及び必要に応じて造孔剤等を配合してなる坯土を、ハニカム形状に滑らかに押出成形するため、成形助剤として1種以上の有機バインダを、炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対し、例えば外配で2重量%以上添加する。この有機バインダは、30重量%を越える添加は、仮焼

成後に過剰な高気孔率を招き、強度不足に至らしめるため好ましくない。

#### 【0045】

使用するバインダの種類は、特に限定されることはないが、具体的にはヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、及びポリビニルアルコール、等を挙げることができる。

#### 【0046】

また、ハニカム構造体をフィルタとして使用する場合には、気孔率を高める目的で、坯土の調合時に造孔剤を添加してもよい。造孔剤の添加量は、例えば炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対し、外配で30重量%以下とする。

#### 【0047】

使用する造孔剤の種類は、特に限定されることはないが、具体的にはグラファイト、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、等を挙げることができる。造孔剤は、目的に応じて1種または2種以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0048】

以上述べた原料を常法により混合及び混練して得られた坯土を、押出成形法等により所望のハニカム形状に成形する。

#### 【0049】

次いで、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去（脱脂）した後、本焼成を行う。仮焼は、金属珪素が熔融する温度より低い温度で実施される。具体的には150～700℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、所定温度域で昇温速度を50℃/h以下に遅くして仮焼してもよい。

#### 【0050】

仮焼の雰囲気については、酸化雰囲気（大気）でもよいが、成形体中に有機バインダが多く含まれる場合には、仮焼中にそれ等が燃焼して成形体温度を急激に上昇せしめることがあるため、N<sub>2</sub>、Ar等の不活性雰囲気で行う。

#### 【0051】

仮焼とそれに続く本焼成は、同一のあるいは別個の炉にて、別工程として行ってもよく、また同一炉での連続工程としてもよい。本焼成では、炭化珪素粒子が金属珪素で結合される組織を得るために、金属珪素を軟化させる必要がある。金属珪素の融点は $1410^{\circ}\text{C}$ であるので、本焼成は、 $\text{N}_2$ 以外の $\text{Ar}$ 等の不活性雰囲気中で $1400\sim 1800^{\circ}\text{C}$ で行う。さらに最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。

#### 【0052】

このとき、仮焼と本焼成のうち少なくとも本焼成は、金属珪素を含有する耐火性焼成粉粒体の層の上に成形体を載置して行う。

#### 【0053】

図1および図2は、本発明の本焼成の状態を示す概略図で、炉材3上に耐火性焼成粉粒体4の層が形成されており、この層の上に適宜の大きさに切断された仮焼後の成形体（被焼成体）1が載置されている。本焼成は、この状態で炉内の雰囲気を $\text{N}_2$ 以外の $\text{Ar}$ 等の不活性雰囲気にして行う。仮焼と本焼成とが、同一炉での連続工程の場合は、仮焼後に仮焼時の雰囲気から $\text{N}_2$ 以外の $\text{Ar}$ 等の不活性雰囲気へのガス置換を行った後、本焼成が行われる。

#### 【0054】

耐火性焼成粉粒体は、耐火性粒子原料に金属珪素と有機バインダとを添加して混合及び混練することによって坏土を得、この坏土を適宜焼成後、粉碎したものである。耐火性粒子原料は、酸化物系では $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、炭化物系では $\text{SiC}$ 、窒化物系では $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、その他ムライト等の粒子が用いられる。

#### 【0055】

この構成では、得られる焼成体（成形体1の焼成品）には耐火性焼成粉粒体4が接着するが、粉粒体4は接着面積が小さく、小さい接着力で接着しているので、焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができる。

#### 【0056】

また、金属珪素は、本焼成中の高温により炉内に蒸発するが、その蒸発は成形体1および耐火性焼成粉粒体4の両方から生じる。このときの蒸発量は、成形体

1よりも表面積の大きい耐火性焼成粉粒体4の方が多くなり、結果的に成形体1からの蒸発量を抑制することができる。

#### 【0057】

以上のように、本製造方法によれば、Si結合SiC構造を有するセラミックス構造体特有の課題を解消することができる。

#### 【0058】

すなわち、焼成体に接着した耐火性焼成粉粒体4の払い落としは容易で、焼成後の焼成品の破損を極力抑制することができるので、歩留まりの向上を図ることができると共に、成形体1からの金属珪素の蒸発量を抑制することにより、焼成品の熱伝導率および強度の低下並びに変色を極力抑制して最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観上の低下を防止することができる。

#### 【0059】

また、耐火性焼成粉粒体4は、前記本焼成で得られる一の焼成体（成形体1の焼成品）と略同一の出発原料から得られる他の焼成体の粉碎物で構成することができる。これで得られる耐火性焼成粉粒体4は、SiCを耐火性粒子原料として作成される。

#### 【0060】

この構成では、耐火性焼成粉粒体4は、セラミックス構造体の製造方法で得られる焼成体（成形体1の焼成品）そのものを粉碎して作成することができるばかりでなく、セラミックス構造体の製造方法とは別の他の製造方法（本製造方法と同一の工程あるいは異なる工程）で得られる焼成体を粉碎して作成することもできる。このように耐火性焼成粉粒体4は、成形体1の焼成品と略同一の出発原料で製造するようにしたので、採用できる製造方法が広範囲になるというメリットがある。

#### 【0061】

また好ましくは、耐火性焼成粉粒体4は、粒径が0.05～1mmの範囲内にある粉粒体で構成される。

#### 【0062】

この構成では、耐火性焼成粉粒体4は、粉粒体同士の凝集および焼成体への接



着を極力抑制することができ、これにより焼成体に接着した粉粒体4を、焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができる。

#### 【0063】

因みに、粒径が0.05mm未満の場合、粉粒体同士が凝集し易くなるばかりでなく、焼成体へも接着し易くなるため、取り扱い上の不便さに加えて、焼成体へ接着した粉粒体の払い落としの際、焼成体を破損する虞がある。また、粒径が1mmを越える場合、粉粒体が成形体1へ食い込み易くなるため、焼成体へ接着した粉粒体4の払い落としの際、焼成体を破損する虞がある。

#### 【0064】

また好ましくは、耐火性焼成粉粒体4は、フロー式粒子像分析において下式で示される円形度が0.5以上である粉粒体で構成される。粉粒体は、円形度の値が小さくなる程細長くなる。

#### 【0065】

円形度＝(粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の周長) / (測定された粒子の周長)

この構成では、耐火性焼成粉粒体4は、丸味を帯びた外形の粉粒体で構成されるため、粉粒体4の成形体1への食い込みを困難なものとしており、これにより焼成体へ粉粒体4が接着した場合でも、その接着力は小さく、焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができる。

#### 【0066】

因みに、円形度が0.5未満の場合には、粉粒体4は尖った外形を有しているため、成形体1へ容易に食い込むことができ、これにより焼成体へ接着した粉粒体の払い落としの際、焼成体を破損する虞がある。

#### 【0067】

また好ましくは、耐火性焼成粉粒体4は、焼成時の層の厚さT(図1参照)が1mm以上になるように構成される。

#### 【0068】

この構成では、粉粒体4の個々の粒子が自在に移動することが可能となっており、このため成形体1の焼成中の収縮に対しても粉粒体が自在に追従して、粉粒

体と成形体 1 との間の熱膨張差緩和効果が大きくなるため、焼成体にクラックが発生するのを阻止することができる。

#### 【0069】

因みに、耐火性焼成粉粒体 4 の層の厚さ  $T$  が 1 mm 未満の場合は、粉粒体の個々の粒子が自在に移動することが困難で、粉粒体と成形体 1 との間の熱膨張差緩和効果が小さくなるため、焼成体にクラックが発生する虞がある。

#### 【0070】

さらに好ましくは、耐火性焼成粉粒体 4 は、金属珪素の重量組成比が 10～30% の範囲内にある粉粒体で構成される。

#### 【0071】

この構成では、焼成中、耐火性焼成粉粒体からの金属珪素の蒸発が十分に得られることになり、これにより成形体からの金属珪素の蒸発を抑制することができる。この結果、焼成体の表面への金属珪素の析出をも抑制することができ、ひいては焼成体の変色を抑制することができる。

#### 【0072】

因みに、耐火性焼成粉粒体 4 中の金属珪素の重量組成比が 10% 未満のときは、粉粒体のみでは、炉内の金属珪素雰囲気不足するので、成形体 1 からの金属珪素の蒸発量が増大して、焼成品の熱伝導率および強度の低下および変色を招く。また、前記重量組成比が 30% を越えるときは、粉粒体の成形体 1 への接着傾向が増大し、焼成体への接着力も増大するので、これにより焼成体へ接着した粉粒体の払い落としの際、焼成体を破損する虞がある。

#### 【0073】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0074】

##### 実施例 1、2

耐火性焼成粉粒体は、円形度 = 0.5～1.00、金属 Si 重量組成比 = 10%、金属 Si 重量組成比 = 10% で構成されている。この粉粒体は、その粒径を 0.010 mm 未満（比較例 1）、0.010～0.050 mm（比較例 2）、

0.050~0.100mm(実施例1)、0.100~1.000mm(実施例2)、1.000~2.000mm(比較例3)、2.000mm超(比較例4)に分類すると共に、それぞれの粒径グループを炉材上に層厚さ=1.0mmになるように敷いて支持層を形成した。その後、支持層上に被焼成体を載置して同一条件で本焼成を行い、Si結合SiC構造を有するセラミックス構造体を製造した。

#### 【0075】

そして得られたセラミックス構造体の、クラック発生、および耐火性焼成粉粒体を剥離させる際の破損、並びに変色を観察し、その結果を表1に示した。

#### 【0076】

【表1】

	粒径	クラック発生率	破損率	変色発生率
比較例1	0.01mm未満	0%	100%	0%
比較例2	0.01mm~0.05mm	0%	70%	0%
実施例1	0.05mm~0.10mm	0%	0%	0%
実施例2	0.10mm~1.00mm	0%	0%	0%
比較例3	1.00mm~2.00mm	0%	50%	0%
比較例4	2.00mm以上	0%	100%	0%

表1から解るように、実施例1、2のものは、クラック、破損、および変色の各発生率は0%となり、全ての発生が抑制されていることが観察できた。

#### 【0077】

これに対し、比較例1~4のものは、いずれもクラック、および変色の各発生率は0%となるが、破損については50%以上の高い発生率を示している。特に比較例1、4のものは、全てのサンプルにおいて焼成後のセラミックス構造体に破損が観察された。これは、粒径が0.05mm未満の場合、粉粒体同士が凝集し易くなるばかりでなく、焼成体へも接着し易くなり、このため取り扱い上の不便さに加えて、焼成体からの粉粒体の払い落としが困難になるためであり、他方、粒径が1mmを越える場合、粉粒体が被焼成体へ食い込み易くなり、このため焼成体からの粉粒体の払い落としが困難になるためである。

#### 【0078】

以上のことから、耐火性焼成粉粒体は、粒径が0.05～1mmの範囲内にあ  
る粉粒体で構成することが好ましいことが理解できる。

### 【0079】

#### 実施例3

耐火性焼成粉粒体は、粒径＝0.050～1.000mm、金属Si重量組成  
比＝10％で構成されている。この粉粒体は、その円形度を0.3未満（比較例  
5）、0.3～0.5（比較例6）、0.5～1.00（実施例3）に分類する  
と共に、それぞれの円形度グループを炉材上に層厚さ＝1.0mmになるように  
敷いて支持層を形成した。その後、支持層上に被焼成体を載置して同一条件で本  
焼成を行い、Si結合SiC構造を有するセラミックス構造体を製造した。

### 【0080】

そして得られたセラミックス構造体の、クラック発生、および耐火性焼成粉粒  
体を剥離させる際の破損、並びに変色を観察し、その結果を表2に示した。

### 【0081】

【表2】

	円形度	クラック発生率	破損率	変色発生率
比較例5	0.3未満	0%	100%	0%
比較例6	0.3～0.5	0%	70%	0%
実施例3	0.5～1.00	0%	0%	0%

表2から解るように、実施例3のものは、クラック、破損、および変色の各発  
生率は0％となり、全ての発生が抑制されていることが観察できた。

### 【0082】

これに対し、比較例5、6のものは、いずれもクラック、および変色の各発生  
率は0％となるが、破損については70％以上の高い発生率を示している。特に  
比較例5のものは、全てのサンプルにおいて焼成後のセラミックス構造体に破損  
が観察された。これは、円形度が0.5未満の場合には、粉粒体は尖った外形を  
有しているため、被焼成体へ容易に食い込むことができ、このため焼成体からの  
粉粒体の払い落としが困難になるためである。

### 【0083】

以上のことから、耐火性焼成粉粒体は、円形度が0.5以上である粉粒体で構成することが好ましいことが理解できる。

#### 【0084】

##### 実施例4、5

耐火性焼成粉粒体は、円形度＝0.5～1.00、粒径＝0.050～1.000mm、金属Si重量組成比＝10％で構成されている。この粉粒体を用いて炉材上に敷設される層厚さが、0.5mm（比較例7）、0.8mm（比較例8）、1.0mm（実施例4）、2.0mm（実施例5）になるように支持層を形成した。その後、各支持層上に被焼成体を載置して同一条件で本焼成を行い、Si結合SiC構造を有するセラミックス構造体を製造した。

#### 【0085】

そして得られたセラミックス構造体の、クラック発生、および耐火性焼成粉粒体を剥離させる際の破損、並びに変色を観察し、その結果を表3に示した。

#### 【0086】

【表3】

	支持層の厚さ	クラック発生率	破損率	変色発生率
比較例7	0.5mm	100％	0％	0％
比較例8	0.8mm	50％	0％	0％
実施例4	1.0mm	0％	0％	0％
実施例5	2.0mm	0％	0％	0％

表3から解るように、実施例4、5のものは、クラック、破損、および変色の各発生率は0％となり、全ての発生が抑制されていることが観察できた。

#### 【0087】

これに対し、比較例7、8のものは、いずれも破損、および変色の各発生率は0％となるが、クラックについては50％以上の高い発生率を示している。特に比較例7のものは、全てのサンプルにおいて焼成後のセラミックス構造体にクラックが観察された。これは、支持層の厚さが1mm未満の場合は、粉粒体の個々の粒子が自在に移動することが困難で、粉粒体と被焼成体との間の熱膨張差緩和効果が小さくなるためである。

## 【0088】

以上のことから、耐火性焼成粉粒体は、本焼成時の支持層の厚さが1mm以上であることが好ましいことが理解できる。

## 【0089】

## 実施例 6、7

耐火性焼成粉粒体は、円形度＝0.5～1.00、粒径＝0.050～1.000mmで構成されている。この粉粒体は、その金属Si重量組成比が0%（比較例9）、5%（比較例10）、10%（実施例6）、30%（実施例7）、40%（比較例11）、60%（比較例12）になるように分類すると共に、それぞれの重量組成比グループを炉材上に層厚さ＝1.0mmになるように敷いて支持層を形成した。その後、支持層上に被焼成体を載置して同一条件で本焼成を行い、セラミックス構造体を製造した。なお、金属Si以外の材料は、本焼成中反応が生じないものを用いている。

## 【0090】

そして得られたセラミックス構造体の、クラック発生、および耐火性焼成粉粒体を剥離させる際の破損、並びに変色を観察し、その結果を表4に示した。

## 【0091】

【表4】

	Si 重量組成比	クラック発生率	破損率	変色発生率
比較例 9	0%	0%	0%	100%
比較例 10	5%	0%	0%	60%
実施例 6	10%	0%	0%	0%
実施例 7	30%	0%	0%	0%
比較例 11	40%	0%	80%	0%
比較例 12	60%	0%	100%	0%

表4から解るように、実施例6、7のものは、クラック、破損、および変色の各発生率は0%となり、全ての発生が抑制されていることが観察できた。

## 【0092】

これに対し、比較例9～12のものは、いずれもクラックの発生率は0%となるが、比較例9、10では破損発生率が0%となるが変色について60%以上の

高い発生率を示し、比較例 11、12 では変色発生率が 0 % となるが破損について 80 % 以上の高い発生率を示している。特に、比較例 9 (金属 Si = 0 %) のものは、全てのサンプルにおいて焼成後のセラミックス構造体に変色が観察され、比較例 12 のものは、全てのサンプルにおいて焼成後のセラミックス構造体に破損が観察された。これは、金属珪素の重量組成比が 10 % 未満のときは、粉粒体のみでは、炉内の金属珪素雰囲気不足するので、被焼成体からの金属珪素の蒸発量が増大して表面に金属珪素が析出するためであり、他方前記重量組成比が 30 % を越えるときは、粉粒体の被焼成体への接着傾向が増大し、焼成体への接着力も増大して焼成体からの粉粒体の払い落としが困難になるためである。

#### 【0093】

以上のことから、耐火性焼成粉粒体は、金属珪素の重量組成比が 10 ~ 30 % の範囲内にある粉粒体で構成することが好ましいことが理解できる。

#### 【0094】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、請求項 1 の発明によれば、焼成体に接着した耐火性焼成粉粒体の払い落としは容易で、焼成後の焼成品の破損を極力抑制することができるので、歩留まりの向上を図ることができると共に、被焼成体からの金属珪素の蒸発量を抑制することにより、焼成品の熱伝導率および強度の低下並びに変色を極力抑制して最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観上の低下を防止することができる。

#### 【0095】

また、請求項 2 の発明によれば、耐火性焼成粉粒体は、セラミックス構造体の製造方法で得られる焼成体そのものを粉砕して作成することができるばかりでなく、セラミックス構造体の製造方法とは別の他の製造方法で得られる焼成体を粉砕して作成することもできるので、請求項 1 の発明の効果に加えて、採用できる製造方法が広範囲になるというメリットがある。

#### 【0096】

また、請求項 3 の発明によれば、耐火性焼成粉粒体は、粉粒体同士の凝集および焼成体への接着を極力抑制することができ、これにより焼成体に接着した粉粒

体を、前記焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができるので、請求項1または2の発明の効果に加えて、最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観上の低下を一層確実に防止することができる。

#### 【0097】

また、請求項4の発明によれば、耐火性焼成粉粒体は、丸味を帯びた外形の粉粒体で構成されるため、粉粒体の被焼成体への食い込みを困難なものとしており、これにより焼成体へ粉粒体が接着した場合でも、その接着力は小さく、焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができるので、請求項1～3のいずれか1項の発明の効果に加えて、最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観上の低下を一層確実に防止することができる。

#### 【0098】

また、請求項5の発明によれば、粉粒体の個々の粒子が自在に移動することが可能となっており、このため被焼成体の焼成中の収縮に対しても粉粒体が自在に追従して、粉粒体と被焼成体との間の熱膨張差緩和効果が大きくなるため、焼成体にクラックが発生するのを阻止することができるので、請求項1～4のいずれか1項の発明の効果に加えて、最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観上の低下を一層確実に防止することができる。

#### 【0099】

また、請求項6の発明によれば、焼成中、耐火性焼成粉粒体からの金属珪素の蒸発が十分に得られることになり、これにより被焼成体からの金属珪素の蒸発を抑制することができるので、請求項1～5のいずれか1項の発明の効果に加えて、最終製品としてのセラミックス構造体の品質および外観上の低下を一層確実に防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の一実施形態としてのセラミックス構造体の製造方法を適用する焼成炉の概略側面図である。

##### 【図2】

図1の焼成炉の概略透視斜視図である。



**【図3】**

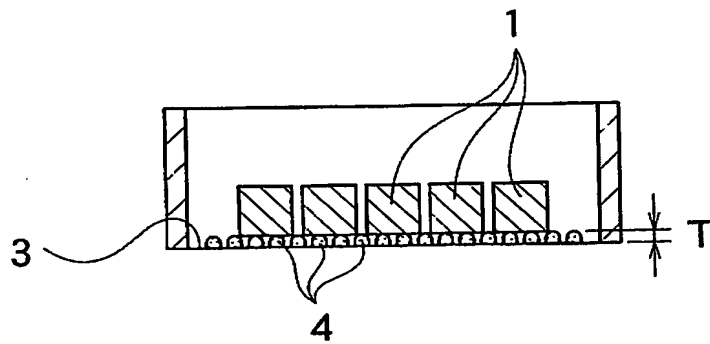
従来のセラミックス構造体の製造方法を適用する焼成炉の概略側面図である。

**【符号の説明】**

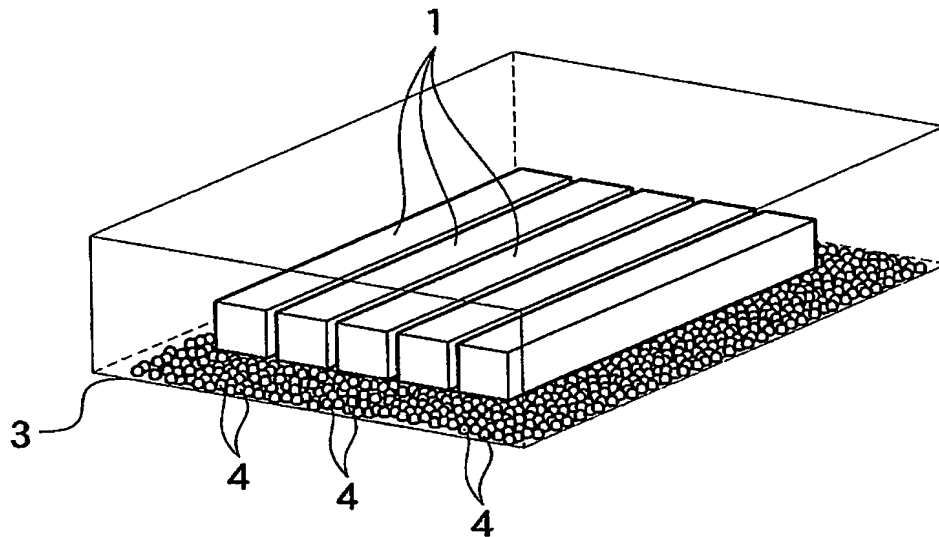
- 1 成形体（被焼成体）
- 3 炉材
- 4 粉粒体（耐火性焼成粉粒体）
- T 層の厚さ（支持層の）

【書類名】 図面

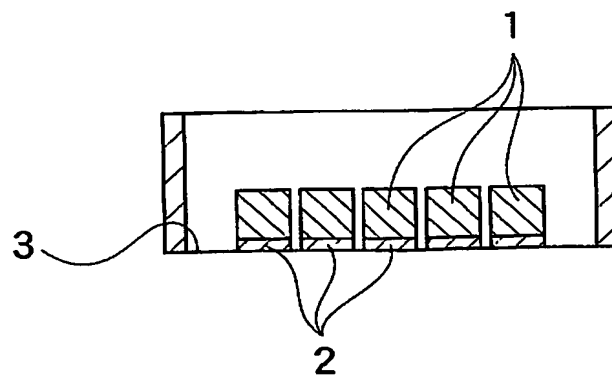
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 焼成後の焼成品の破損を極力抑制して歩留まりの向上を図ることができると共に、焼成品の熱伝導率および強度の低下並びに変色を極力抑制する。

【解決手段】 炭化珪素粉末原料に、金属珪素と有機バインダを添加し混合および混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体 1 を仮焼して成形体 1 中の有機バインダを除去した後、本焼成することにより製造されるセラミックス構造体の製造方法であって、仮焼と本焼成の内少なくとも本焼成は、金属珪素を含有する粉粒体 4 の層の上に仮焼後の成形体 1 を載置して行う。焼成中の金属珪素の蒸発量は、成形体 1 よりも表面積の大きい粉粒体 4 の方が多くなり、結果的に成形体 1 からの蒸発量を抑制することができる。焼成体に付着した粉粒体 4 は、焼成体の破損を伴うことなく、容易に払い落とすことができる。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-376960
受付番号	50201974590
書類名	特許願
担当官	森吉 美智枝 7577
作成日	平成 15 年 2 月 24 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000004064
【住所又は居所】	愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号
【氏名又は名称】	日本碍子株式会社

## 【代理人】

【識別番号】	100108707
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第 1 ビ ル 9 階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	中村 友之

## 【代理人】

【識別番号】	100083806
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビ ル 9 階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	三好 秀和

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100095500
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビ ル 9 階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	伊藤 正和

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100101247
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビ ル 9 階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 俊一

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100098327
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビ ル 9 階 三好内外国特許事務所

次頁有

認定・付加情報 (続き)

【氏名又は名称】	高松 俊雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108914
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第1ビル9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 壯兵衛
【選任した代理人】	
【識別番号】	100104031
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所
【氏名又は名称】	高久 浩一郎

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 7 6 9 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 0 6 4 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日  
新規登録  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号  
日本碍子株式会社